

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2507153号

(45) 発行日 平成 8 年(1996) 6 月12日

(24) 登録日 平成 8 年(1996) 4 月 2 日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 51/00			H 0 1 L 29/28	
C 0 8 F 38/00	MPU		C 0 8 F 38/00	MPU
H 0 1 L 21/368			H 0 1 L 21/368	L

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平2-203281

(22) 出願日 平成 2 年(1990) 7 月31日

(65) 公開番号 特開平4-88678

(43) 公開日 平成 4 年(1992) 3 月23日

前置審査

(73) 特許権者 999999999

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 小川 一文

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電  
器産業株式会社内

(72) 発明者 美濃 規央

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電  
器産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之

審査官 豊永 茂弘

(54) 【発明の名称】 有機デバイスとその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 任意の基板上に形成された第 1 の電極と第 2 の電極と、前記第 1 と第 2 の電極間で電流を流すことにより単分子膜または単分子累積膜内の電解重合性基を選択的に重合して形成された導電性共役結合基で前記第 1 と第 2 の電極間を接続するように形成された導電性共役結合基を有する単分子膜または単分子累積膜と、前記導電性共役結合基を有する単分子膜または単分子累積膜に直接または間接に接触した第 3 の電極を備え、前記第 1 と第 2 の電極間および前記第 2 と第 3 の電極間に電圧を印加し、前記第 1 の電極と第 2 の電極間を接続した導電性共役結合基に流れる電流を制御することを特徴とする有機デバイス。

【請求項 2】 導電性共役結合基が第 3 の電極に直接接触しないことを特徴とする請求項 1 記載の有機デバイス。

2

【請求項 3】 第 1 と第 2 の電極が金属で、第 3 の電極がシリコンであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機デバイス。

【請求項 4】 絶縁膜の形成された導電性の基板上に第 1 の電極及び第 2 の電極を形成する工程と、

前記第 1 の電極及び第 2 の電極をマスクとして前記基板表面の絶縁膜をエッチング除去する工程と、

前記絶縁膜がエッチング除去された部分の基板表面に直接または間接に電解重合性基を含む単分子膜または単分子累積膜を形成する工程と、

前記第 1 と第 2 の電極間に電圧を印加して前記第 1 と第 2 の電極間に形成された単分子膜または単分子累積膜内の電解重合性基を選択的に重合する工程と、

前記基板に接続した第 3 の電極を取り出す工程を含むことを特徴とする有機デバイスの製造方法。

3

【請求項5】電解重合性基を含む単分子膜または単分子累積膜を形成する工程と、化学吸着法もしくはラングミュアプロジェクト法で行うことを特徴とする請求項4記載の有機デバイスの製造方法。

【請求項6】電解重合性基を含む単分子膜または単分子累積膜を形成する工程において、基板表面に電解重合性不飽和基を含むシラン系界面活性剤を、非水系の有機溶媒中で化学吸着させ、単分子膜を少なくとも1層形成する工程を含むことを特徴とする請求項5記載の有機デバイスの製造方法。

【請求項7】電解重合性基を含む単分子膜または単分子累積膜を形成する工程において、水槽上に電解重合性不飽和基を含んでいる界面活性剤を展開し予め水面上に単分子膜を形成した後基板表面に移し取る方法を用いて基板表面に電解重合性不飽和基を含む単分子膜を少なくとも1層形成する工程を含むことを特徴とする請求項5記載の有機デバイスの製造方法。

【請求項8】電解重合性不飽和基を含んでいるシラン系界面活性剤よりなる単分子膜を少なくとも1層形成した後、第1の電極と第2の電極との間に電圧を印加し不飽和基を電解重合させて前記第1の電極と第2の電極との間を接続する導電性共役結合基を作成することを特徴とする請求項6記載の有機デバイスの製造方法。

【請求項9】シラン系界面活性剤が、末端にクロロシル基を含む化学物質であることを特徴とする請求項6記載の有機デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、有機材料を用いた電子デバイス（有機デバイス）およびその製造方法に関するものである。

さらに詳しくは、導電性単分子膜あるいは導電性単分子累積膜を流れる電子を利用した、電子デバイスおよびその製造方法に関するものである。

従来の技術

従来電子デバイスは、シリコン結晶に代表されるように、無機系半導体結晶が用いられている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、無機結晶では、微細化が進展するに伴って結晶欠陥が問題となり、デバイスの性能が結晶性に大きく左右される欠点があった。

本発明の目的は、デバイスの高密度化が進展し微細加工がなされても結晶性に左右されない有機を用いてデバイスを作成し、高集積な電子デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明は上記課題を解決するために、任意の基板上に形成された第1の電極と第2の電極と、前記第1と第2の電極間で電流を流すことにより単分子膜または単分子累積膜内の電解重合性基を選択的に重合して形成された導電性共役結合基で前記第1と第2の電極間を接続する

4

ように形成された導電性共役結合基を有する単分子膜または単分子累積膜と、前記導電性共役結合基を有する単分子膜または単分子累積膜に直接または間接に接触した第3の電極を備え、前記第1と第2の電極間および前記第2と第3の電極間に電圧を印加し、前記第1の電極と第2の電極間を接続した導電性共役結合基に流れる電流を制御することを特徴とする有機デバイス。

作用

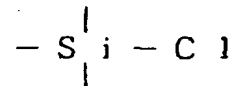
本発明の有機デバイスでは、単分子膜もしくは単分子累積膜中の導電性共役結合基を用いるため、デバイスの高密度化が進展し微細加工がなされても結晶性に左右されない有機物を用いたデバイスを作成できる。

実施例

本発明は、任意の基板上に電解重合された単分子膜または単分子累積膜を挟んで第1の電極と第2の電極を形成し、前記第1の電極と第2の電極および前記単分子膜または単分子累積膜に直接または間接に接続された第3の電極と前記第2の電極間に電圧を印加し、前記第2の電極と前記第3の電極間の電圧を変化させることにより、前記第1と第2の電極間の電流の流れを制御することを特徴とするデバイスを提供するものである。

また、そのときの電流が流れる領域を有機物質、特に有機単分子膜または単分子累積膜内に電解重合により形成された共役結合で作成することによりデバイスの高機能化と微細化を達成しようとするものである。

更にまた、前記有機単分子膜または単分子累積膜作成の手段として、一端に



30

基を持つ直鎖上の炭化水素誘導体を用いれば、有機溶媒中で化学吸着により親水性基板表面に単分子膜を吸着形成でき（化学吸着法）、さらに前記形成した単分子膜表面にビニル基等の反応性官能基を含ませておき、酸素または窒素を含むガス中の高エネルギー線を照射して表面を親水性化し、化学吸着工程を繰り返すことにより単分子膜を累積形成することも出来る。

従って、直鎖状炭化水素の一部に電解重合性不飽和基（例えば、チェニレン基）を含むような物質を用い化学吸着法を行えば、数十オングストロームオーダの電解重合性基が配向した単分子膜を形成でき、さらに多層の累積膜も容易に得ることが出来る。

この方法により累積された単分子膜中の例えばチオフェン基等の電解重合性不飽和基を、第1の電極及び第2の電極間に電界を印加して電界重合すれば、第1の電極と第2の電極間でポリチェニレン基が電界方向に沿って自己組織的に成長していくので、超高分子量で共役系が非常に長く、酸素を含む雰囲気中でも安定で、しかも第1の電極と第2の電極間を導電性共役結合基で接続した単分子または単分子累積膜が形成できる。

5

一方、有機溶媒に溶解させた電界重合性不飽和基を有する物質を水面上に展開し前記有機溶媒を蒸発させた後、水面上に残った前記物質の分子を水面上で水面方向にバリヤでかき集め、所定の表面圧を加えながら基板を上下させて単分子膜を基板上に累積（この累積法をラングミュアー・プロジェクト（LB）法と言い、この方法により累積された単分子膜をLB膜という）した後、同様に電界重合すれば、第1の電極と第2の電極間を導電性の共役結合基で接続した超高分子量で共役系が非常に長く、しかも酸素を含む雰囲気中でも安定な共役結合型のポリマー状単分子または単分子累積膜が形成できる。

以下、実施例を第1～4図を用いてまず本発明のデバイスの詳細および製造方法を説明する。

例えば、第1図（a）および（b）に示すように、絶縁膜の形成された任意の基板1（例えばSi）上に電解重合した導電性単分子膜または導電性単分子累積膜2を挟んで第1、第2の金属電極3、4および第3の金属電極5（ゲート電極）が形成されたものを作成する。

導電性単分子膜または累積膜は数十オングストローム程度と非常に薄いため、第1の電極と第2および第1または第2の電極と第3の電極間に電圧を印加し、第3の電極と第1あるいは第2の電極間の電圧を変化させることにより、導電性単分子膜または累積膜内の導電性共役基部分へのホールあるいは電子などの電荷の注入量を制御でき、結果として第1と第2の電極間の導電性単分子累積膜の電流の流れを制御できるFET型有機デバイスを作成できる。

なお、ここで、第1図（b）は第1図（a）のA部を拡大して示している。また図中6、7は絶縁膜（基板にSiを用いた場合には通常SiO<sub>2</sub>を用いる）である。

なお、電界重合性不飽和基を含む単分子膜または単分子累積膜の作成方法としては、後述するが、化学吸着法あるいはLB法を用いることができる。

また、ここで単分子膜または単分子累積膜は、導電性共役基8としてポリチエニレン基（第1図（b））のような導電性共役基を含んでおり、かつ第1の電極と第2の電極間はポリチエニレン基で接続されていることが必要である。

なお、ここでデバイスの増幅特性を大きくしたい場合には絶縁膜6は薄いほどよく、無くすることも可能である。

また、電気特性を安定化させるためには、第1および第2の電極の間隔が、均一な間隔で設置されている必要がある。

更にまた、第3の電極（すなわち基板）をAuやPt以外の酸化され易い金属や半導体材料で作成しておけば、当然電極表面に酸化膜を形成できるため第1及び第2の金属電極と第3の金属電極との間の耐圧を向上できる効果がある。また酸化膜が形成され第3の電極となる基板表面に化学吸着膜を作成する際都合がよい。

6

さらに、導入する導電性共役基としては、ポリチエニレン以外にポリピロール、ポリシロール、ポリビリジノビリジン、ポリアニリン等電解重合可能な不飽和基より生成されるポリエンを用いることが可能である。

なお、第1図で示したデバイスにおいて、基板上に第1および第2の金属電極を作成した後、導電性単分子膜または導電性単分子累積膜を介して第3の金属電極を基板とは反対側に作成しても、同様の機能のデバイスを提供できることは言うまでもない。

次に、上述のデバイスの作成方法について述べる。

まず第2図（a）に示したように任意の方法を用いて基板1（例えばSi基板）上に絶縁膜7（SiO<sub>2</sub>膜）を介して、第1の金属電極3及び第2の金属電極4をパターン状に形成する。

金属電極の作成方法は、全面に金属を蒸着しホトレジストを用いてエッチングしたり、リフトオフで金属電極をパターン状に残す方法等通常の方法が利用できる。

さらに、第1、第2の金属電極3、4をマスクとし、絶縁膜7をエッチング除去する。通常基板にSiを用いればエッチング後洗浄すればSi表面は、自然酸化膜（SiO<sub>2</sub>）よりなる極めて薄い絶縁膜6が形成されるので改めて酸化する必要はない。

次に、電解重合性基含む単分子膜あるいは単分子累積膜を絶縁膜6の上に形成する。

なお、単分子膜の製造方法にはLB法や化学吸着法が利用できる。

さらに第1及び第2の電極間に5V/cm程度の電界を印加し数十分重合を行なう。このとき、重合された不飽和基は、電界方向に沿ってつながっていくので、完全に重合が終われば第1の電極と第2の電極は、共役結合9で自己組織的に接続される。（第2図（b））

最後に、第3の電極（ゲート電極）を基板側より取り出せば、デバイスが完成される。

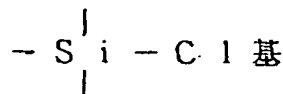
○単分子膜の製造方法その1（化学吸着法の利用）

使用したサンプルは、数々あるが、チオフェン誘導体の一種であるCH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SiCl<sub>3</sub>（ここでRはチオフェン誘導体基、m+nは17であるが、14から24の範囲で良好な結果が得られた）（以下TCSと略す）の場合を用いて説明する。

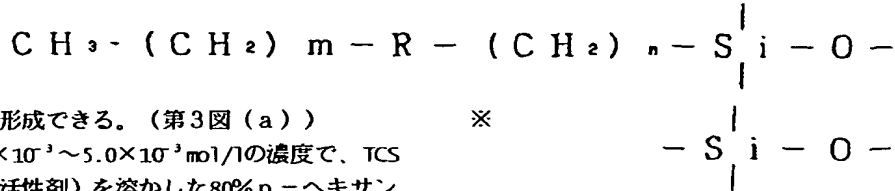
例えば、第2図に示すように、絶縁膜7（SiO<sub>2</sub>）の形成されたSi基板1上に、第1の電極3と第2の電極4としてAu電極を形成し、さらに露出したSiO<sub>2</sub>をエッチング除去する。

次に、その表面にTCSを用いて基板表面に単分子膜を化学吸着して形成する。

この時、



と、Si基板表面の自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>) 11とともに形成されている-α基とが反応して脱塩酸して、基板表面に \*



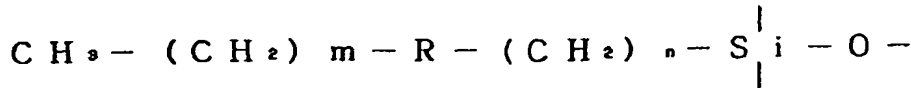
の単分子膜12が形成できる。(第3図(a))

例えば、 $2.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度で、TCS(シラン系界面活性剤)を溶かした80% n-ヘキサン、12%四塩化炭素、8%クロロホルム溶液中に、室温で数十分間Au電極が形成された基板を浸漬すると、SiO<sub>2</sub>表面で

※

の結合を形成できる。

ここで、基板表面に



の単分子膜12が形成できていることは、FTIRにて確認された。

なお、このとき化学吸着膜の形成は、湿気を含まないN<sub>2</sub>雰囲気中で行った。

つぎに、第2図(b)に示すように電極3、4の間に5V/cmの電界を印加して重合を行なうと、第3図(b)に示すような反応、即ちポリチェニレン結合13が製造されたことがFTIRにより明かとなった。

なお、前述の実施例では1層化学吸着膜を形成し重合を行う方法について述べたが、吸着膜を多層積層した後で重合反応を行っても良いし、あるいは吸着膜の形成と重合反応とを交互に行っても、ポリチェニレンの多層分子膜の作製が可能なのは明らかであろう。

○単分子膜の製造方法その2(LB膜形成法を用いる場合)

使用したサンプルは、数々あるが、チェニレン誘導体の一種であるCH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH(ここでRはチオフェン誘導体、m+nは17であるが、14から23の範囲で良好な結果が得られた)(以下TADと略す)の場合を用いて説明する。

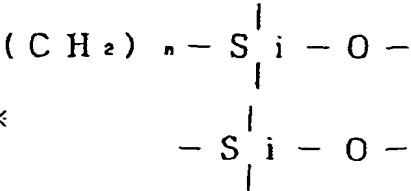
LB膜の累積には、ジョイスレーベル社のトラフIV(Joyce-Loebl Trough IV)を用い、500nm以下の光をカットしたイエロー光照明のクラス100のクリーンルーム内で行った。このときクリーンルーム内は、室温23±1℃、湿度40±5%に調節されている。LB膜の累積に使用した基板は、酸化膜を介してAg電極の形成された直径3インチのSi基板である。

まず、第2図に示すように、絶縁膜7としてSiO<sub>2</sub>の形成されたSi基板1上に、第1の電極3及び第2の電極4としてAg電極を形成し、さらに露出したSiO<sub>2</sub>をエッチング除去する。

次に、その表面にTDAを用いて基板表面に単分子膜22をLB法で形成する。このとき、TDAの-COOH基は、Si基板表面の自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>) 11に向かって累積形成される。(第4図(a))

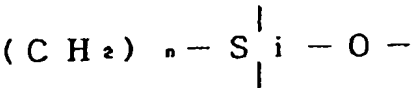
ここで、基板表面にCH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-

\*は、



の結合を形成できる。

ここで、基板表面に



-COOHの単分子膜22が形成できていることは、FTIRにて確認された。

つぎに、第2図(b)に示すように電極3、4の間に5V/cmの電界を印加して重合を行なうと、第4図(b)に示すような反応、即ちポリチェニレン結合13が製造されたことがFTIRにより明かとなった。

この実施例では1層LB膜を累積した後に重合する方法を示したが、絶縁性のLB膜を何層か累積した後電解重合反応を行っても良いし、あるいは累積と重合反応の工程とを交互に行っても、多分子層のポリチェニレン型共役ポリマー膜を作ることも可能なことが確認された。

なお、LB法を用いる場合は、累積がきわめて簡単のため、複数層累積した後電解重合を行えば工程が少なくて済む。

また、これ以外の導電性不飽和共役基としてチェニレン基、ピロール基、ビリジノビリジン基、アニリン基等が利用できる。

発明の効果

本発明は、任意の基板上に形成された第1の電極と第2の電極と、前記第1と第2の電極間で電流を流すことにより単分子膜または単分子累積膜内の電解重合性基を選択的に重合して形成された導電性共役結合基で前記第1と第2の電極間を接続するように形成された導電性共役結合基を有する単分子膜または単分子累積膜と、前記導電性共役結合基を有する単分子膜または単分子累積膜に直接または間接に接触した第3の電極を備え、前記第1と第2の電極間および前記第2と第3の電極間に電圧を印加し、前記第1の電極と第2の電極間を接続した導電性共役結合基に流れる電流を制御することとを特徴とする有機デバイスであるため、化学吸着法またはLB法と電解重合法を用いることにより、導電性共役結合を有するポリマーを高効率にしかも2つの電極間を接続するように自己組織的に製造でき、高性能有機デバイスを実現できる。

なお、この方法によると、理論的には共役系が連続して数nm或は数cm以上の長さを持つ直鎖状の超高分子量の

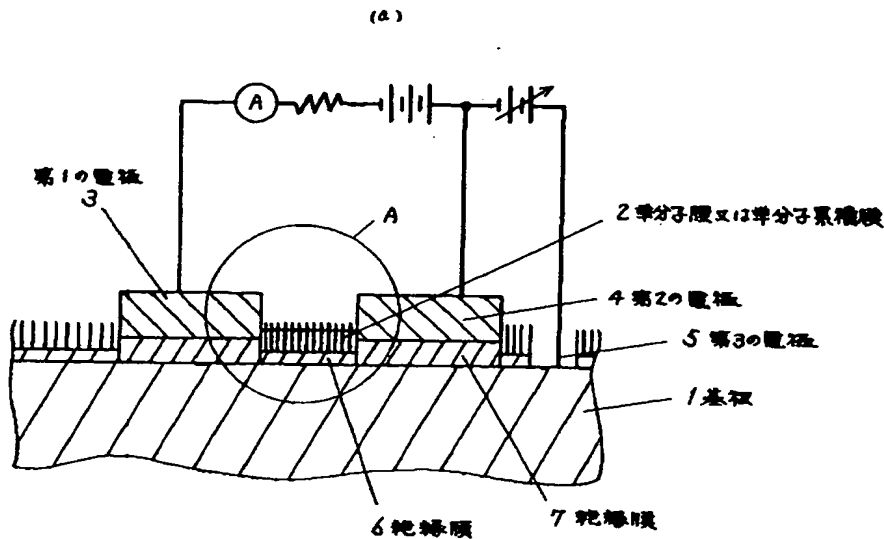
導電性共役高分子の製造も可能であるため、本願デバイスの製作には極めて有効である。

【図面の簡単な説明】

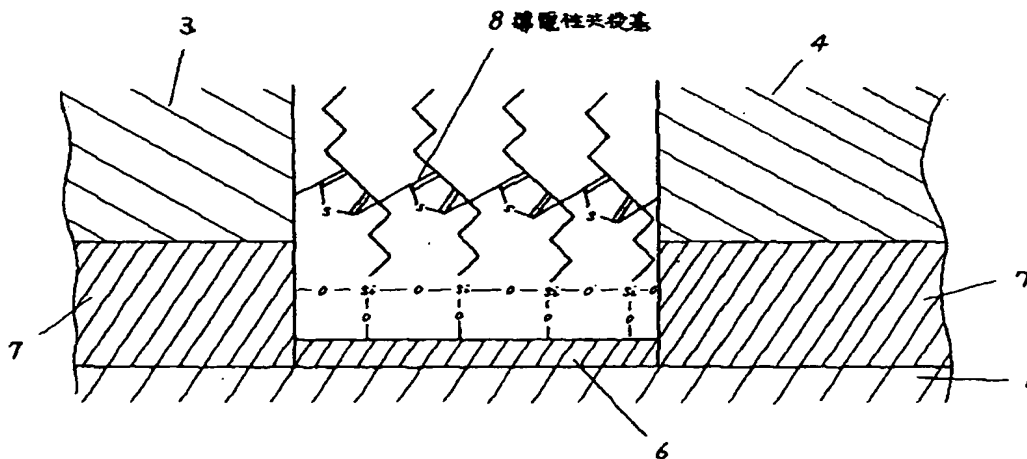
第1図(a)は本発明の有機デバイスの断面概念図、第1図(b)は第1図(a)のA部の分子レベルの拡大図、第2図(a)(b)は本発明の有機デバイスの製造工程を説明する概念図、第3図(a)はTCS吸着膜を1層形成した基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第3図(b)は重合後のポリチェニレン結合の形成された基\*

\*板の分子オーダーの拡大断面概念図、第4図(a)はTDALB膜を1層形成した基板の分子オーダーの拡大断面概念図、第4図(b)は重合後のポリチェニレン結合の形成された基板の分子オーダーの拡大断面概念図である。  
1……基板、2……単分子膜または単分子累積膜、3……第1の電極、4……第2の電極、5……第3の電極、6、7……絶縁膜、8……導電性共役基、11…… $\text{SiO}_2$ 、12……単分子吸着膜、13……ポリチェニレン結合、22……単分子膜。

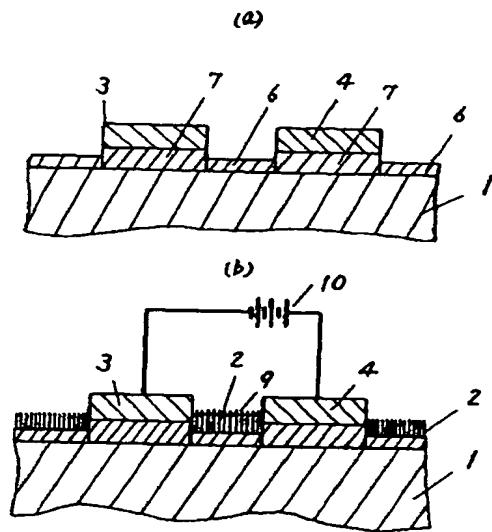
【第1図】



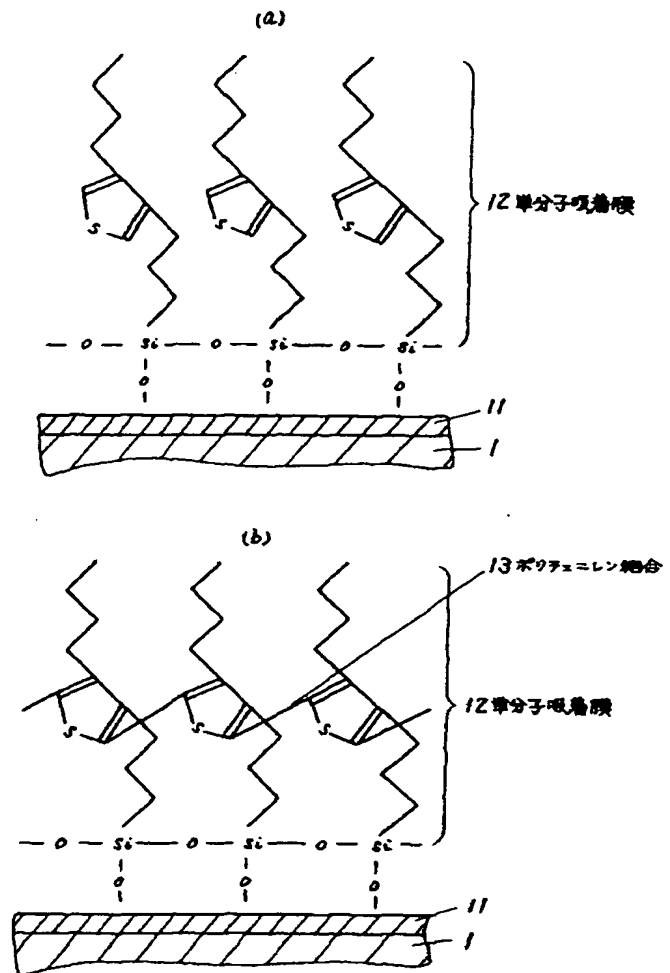
(b)



【第2図】



【第3図】



【第4図】

